

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

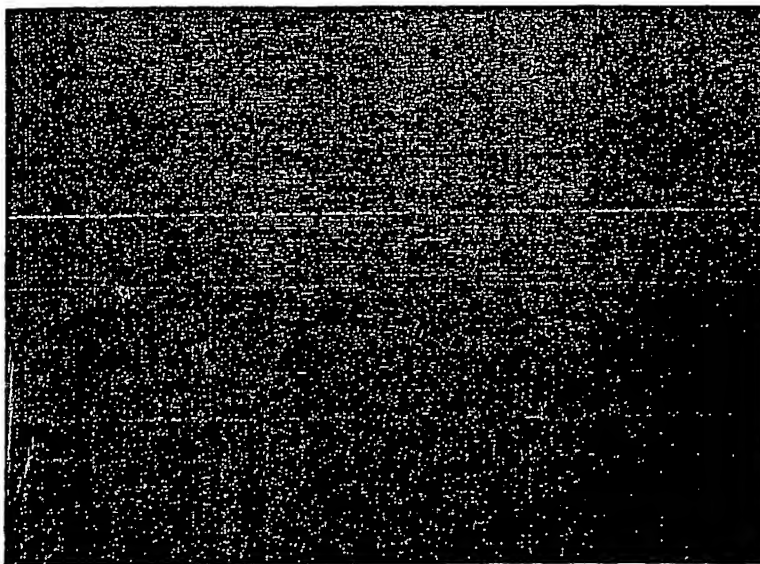
(10) 国際公開番号
WO 03/103066 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 41/08, 41/24 TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06796
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-160568 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 秋山 守人 (AKIYAMA, Morito) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 上野直広 (UENO, Naohiro) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 立山 博 (TATEYAMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 砂川 佳敬 (SUNAGAWA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒600-8530 京都府京都市下京区塩小路通堀川東入南不動堂

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC DEVICE COMPRISING ULTRAHIGHLY-ORIENTATED ALUMINUM NITRIDE THIN FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子とその製造方法



A W薄膜上

B AlN薄膜表面の光学顕微鏡写真 (800倍)

A...ON W THIN FILM

B...PHOTOGRAPH BY OPTICAL MICROSCOPE
OF SURFACE OF AlN THIN FILM (×800)

(57) Abstract: A high-performance piezoelectric device comprising an aluminum nitride thin film ultrahighly oriented along the c axis and free of hillock, crack, and separation by forming a lower electrode of a W layer on an inexpensive substrate such as a glass substrate without providing any adherent layer between them. The piezoelectric device free of hillock, crack, and separation and having a multilayer structure in which a lower electrode, a piezoelectric thin film, and an upper electrode are formed over a substrate is characterized in that the lower electrode is formed of an oriented W layer the (111)-plane of W of which is parallel to the substrate, and the piezoelectric thin film is an aluminum nitride thin film having a rocking curve half width (RCFWHM) of 2.5° or less and oriented along the c axis.

(57) 要約: 本発明は、ガラス基板等の安価な基板上に密着層を介さずにW層で下部電極を形成することにより、ヒロックやクラック、剥離がなく、しかもc軸に超高配向

[続葉有]



町 8 0 1 番地 オムロン株式会社内 Kyoto (JP). 梅内
芳浩 (UMEUCHI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒600-8530 京
都府 京都市 下京区塩小路通堀川東入南不動堂町
8 0 1 番地 オムロン株式会社内 Kyoto (JP). 地主 啓
一郎 (JINUSHI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒170-0005 東京都
豊島区 南大塚 2-3 7-5 株式会社フルヤ金属内
Tokyo (JP).

(74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大
阪市 北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル
原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

した窒化アルミニウム薄膜を形成させた高性能の圧電素子を提供することを目的とする。本発明の圧電素子は、基板上に下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック及び剥離のない圧電素子であって、下部電極は基板面に対して W の (1 1 1) 面が平行である配向性 W 層で形成し、且つ圧電体薄膜はロッキングカーブ半価幅 (RC FWHM) が 2. 5° 以下の c 軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子である。

明 細 書

超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子とその製造方法

技術分野

本発明はガラス等の安価な基板上に窒化アルミニウムを高度に c 軸配
5 向させた薄膜を用いた圧電素子及びその製造方法に関するものである。

背景技術

窒化アルミニウムは、作製・薄膜化が容易であるなど、圧電素子の小
型化・薄型化に向けて、有望な材料である。しかし、窒化アルミニウム
10 を圧電素子として利用するには、c 軸に一軸配向した窒化アルミニウム
が必要であり、c 軸配向性が強いほど圧電性も強くなる。また、窒化ア
ルミニウム薄膜を圧電素子として利用する場合は、その上面と下面とを
電極で挟む必要がある。

c 軸配向した窒化アルミニウム薄膜は、従来からガラス基板上などへ
15 様々な方法で作製したものが報告 (T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda,
A. Kawabata, Appl. Phys. Lett., 36(1980)643) されており、また電極膜
上に作製したのもも報じられている。しかし、いずれも窒化アルミニウ
ム膜の c 軸配向性がロッキングカーブ半価幅 (RCFWHM) で 3. 0
° 程度かそれ以上と大きく、圧電特性も十分ではなかった。

20 また、c 軸に超高配向 (RCFWHM で 2. 5° 以下) した窒化アル
ミニウム膜は、(F. Engelmark, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev,
M. Ottosson, P. Muralt, S. Berg, J. Vac. Sci. Technol. A, 19(2001)2664

）などに報じられているが、基板に単結晶基板を用いて、その上に直接窒化アルミニウムの単結晶又は多結晶薄膜を作製するものであるため、基板と窒化アルミニウム薄膜との間に電極を挿入することができず、圧電素子としての利用は困難である。

- 5 さらに窒化アルミニウム膜は、成膜した際に非常に大きな内部応力を持ち、電極上に形成した場合、電極にクラックが生じたり、窒化アルミニウム膜が電極ごと基板から剥がれたりするなど、圧電素子として使用するためには、非常に大きな問題が生じる。

- 10 本発明は、ガラス基板等の安価な基板上に密着層を介さずにW層で下部電極を形成することにより、ヒロックやクラック、剥離がなく、しかもc軸に超高配向した窒化アルミニウム薄膜を形成させた高性能の圧電素子を提供することを目的とする。

- 15 また本発明は、Wの単層のみならず、密着層を含む積層体である下部電極を形成するに際して、下部電極の表面層の材料を適切に選択することにより、同様にc軸に超高配向した窒化アルミニウム薄膜を形成させた高性能の圧電素子を提供することを目的とする。この際、具体的な下部電極の積層構造をも提案する。

- 20 本発明では、上記窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子を製造するに際して、粒子形状を制御して、ヒロック、クラック又は剥離を生じさせずに、窒化アルミニウム薄膜をc軸に超高配向させる容易且つ安価な作製方法を提供する。

 本発明は、安価なガラス基板を使用した場合においても単結晶を基板とした場合と同等の性能を実現することを目的とする。

 さらに本発明は、下部電極をRFプラズマ支援スパッタリング法で成

膜することで、窒化アルミニウム薄膜をより c 軸に超高配向させる製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

5 本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子は、基板上に下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック及び剥離のない圧電素子であって、前記下部電極は基板面に対してWの(1 1 1)面が平行である配向性W層で形成し、且つ前記圧電体薄膜はロッキングカーブ半価幅(R C F W H M)が2. 10 5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする。

また本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子は、基板上に、該基板と密着する密着層を下層に含む下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック及び 15 剥離のない圧電素子であって、前記下部電極は積層体からなり、該積層体の最表層は、1. 4付近の電気陰性度を有し且つ窒化アルミニウムの(0 0 1)面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属の前記結晶面が基板面に対して平行である配向性の金属層で形成し、且つ前記圧電体薄膜はR C F W H Mが2. 5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする。 20

さらに本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子は、基板上に、該基板と密着する密着層を下層に含む下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック及び剥離のない圧電素子であって、前記下部電極は、基板面に対してW、

P t、A u又はA gの（1 1 1）面が平行である配向性W層、配向性P t層、配向性A u層又は配向性A g層のいずれかを最表層に形成した積層体で形成し、且つ前記圧電体薄膜はR C F W H Mが2. 5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする。

- 5 本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法は、基板上に、Wの（1 1 1）面が基板面に対して平行となる配向性W層からなる下部電極を室温乃至W粒子間の隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで形成し、次いで前記下部電極上にR C F W H Mが2. 5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする。

- 15 また、本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法は、基板上に、該基板と密着する密着層を含めて二層以上の積層構造の下部電極を形成するに際して、まず前記密着層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜し、1. 4付近の電気陰性度を有し且つ窒化アルミニウムの（0 0 1）面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属を使用して、前記下部電極の最表層に基板面に対して前記金属の前記結晶面が平行となる金属層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで配向させて成膜して下部電極を形成し、次いで前記下部電極上にR C F W H Mが2. 5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする。

20 さらに本発明に係る超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子

の製造方法は、基板上に、該基板と密着する密着層を含めて二層以上の積層構造の下部電極を形成するに際して、まず前記密着層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜し、基板面に対してW、Pt、Au又はAgの(111)面が平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au層又は配向性Ag層を最表層に室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜して前記下部電極を形成し、次いで前記下部電極上にRCFWHMが 2.5° 以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする。

本発明のさらに他の目的、特徴、及び優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、W薄膜上の窒化アルミニウム薄膜表面の光学顕微鏡写真（画像）である。

図2（a）及び図2（b）は、窒化アルミニウム薄膜表面の光学顕微鏡写真（画像）であり、図2（a）はTi/Au薄膜上（800倍）、図2（b）はAl-Si薄膜上（50倍）のものである。

図3（a）及び図3（b）は、窒化アルミニウム薄膜表面の光学顕微鏡写真（画像）であり、図3（a）はCr薄膜上（500倍）、図3（b）はNi薄膜上（500倍）のものである。

図4は、窒化アルミニウム薄膜の配向性と下部電極薄膜の配向性との関係を示す図である。

図 5 は、窒化アルミニウム薄膜の配向性と下部電極薄膜の電気陰性度との関係を示す図である。

図 6 (a) 及び図 6 (b) は、窒化アルミニウム薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す写真であり、図 6 (a) は Ti / Pt 薄膜上、
5 図 6 (b) は Cr / Pt 薄膜上のものである。

図 7 は、薄膜に働く応力状態を示す概念図である。

図 8 (a) 及び図 8 (b) は、Pt 薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す写真であり、図 8 (a) は Ti 薄膜上、図 8 (b) は Cr 薄膜上のものである。

10 図 9 (a) ~ 図 9 (c) は、作製温度を変えた Ti / Pt 薄膜上の窒化アルミニウム薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す写真であり、図 9 (a) は室温、図 9 (b) は 300℃、図 9 (c) は 400℃である。

15 図 10 (a) ~ 図 10 (c) は、作製温度を変えた Ti / Pt 薄膜上の Pt 薄膜表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す写真であり、図 10 (a) は室温、図 10 (b) は 300℃、図 10 (c) は 400℃である。

図 11 は、荷重-出力グラフである。

図 12 は、スクラッチ痕の顕微鏡観察写真 (画像) である。

20 図 13 は、RCFWHM が異なるときの圧電素子の圧力と電荷量の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について実施形態及び実施例を挙げながら詳細に説明す

るが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

本発明に係る圧電素子は、基板上に下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有する。ここで、ヒロック（丘状の隆起）、クラック（亀裂）又は剥離のいずれかが下部電極、圧電体薄膜又は上部電極に存在すると、圧電素子としての信頼性が著しく低下するので、本発明では、ヒロック、クラック又は剥離のいずれもない圧電素子とする。

本発明は基板上に圧電素子を形成するので、圧力センサ、表面弾性波フィルタ等として使用することができ、しかも高感度とすることが可能である。

本発明で使用する基板は、サファイア等の単結晶のみならず、ガラス基板、多結晶セラミック基板、金属基板、樹脂基板等の単結晶基板以外の基板を使用することができる。本発明では単結晶基板を使用できるが、単結晶基板以外の基板においてもc軸に超高配向した窒化アルミニウム（AlN）を成膜できるので、特に圧電素子の安価化に貢献する。

下部電極は、金属単層とするか、或いは基板と密着させる密着層を含む積層体としても良い。

下部電極は、金属単層とする場合は、基板面に対してWの（1 1 1）面が平行である配向性W層で形成することが好ましい。

また、下部電極を、密着層を含む積層体とする場合には、積層体の最表層を形成する金属を1.3以上1.5以下の電気陰性度を有する金属とすることが好ましく、1.4付近の電気陰性度を有する金属とすることがより好ましい。さらにこの条件に加えて、窒化アルミニウムの（0 0 1）面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結

晶面を有する金属とすることがさらに好ましい。このような金属は、窒化アルミニウムの(001)面と非常に相性がよいからである。すなわち、このような金属の結晶面と窒化アルミニウムの(001)面とでは格子定数の差がないことから、窒化アルミニウムが歪むことなく成長することができるからである。また、下部電極の最表層は、このような金属の前記結晶面が基板面に対して平行である配向性の金属層で形成することが良い。

また、下部電極を、密着層を含む積層体とする具体例として、下部電極は、W、Pt、Au又はAgの(111)面が基板面に対して平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au層又は配向性Ag層のいずれかを最表層に形成した積層体で形成してもよい。W、Pt、Au又はAgの(111)面は、窒化アルミニウムの(001)面と非常に相性がよいからである。すなわち、W、Pt、Au又はAgの(111)面と窒化アルミニウムの(001)面とでは格子定数の差がないからである。

さらに、具体例を例示すると、下部電極は、基板上に形成する第1層／第1層上に形成する第2層の表記に従ってTi／Pt又はCr／Ptの二層体に形成することが好ましい。また、下部電極は、基板上に形成する第1層／第1層上に形成する第2層／第2層上に形成する第3層の表記に従ってTi／Pt／Au、Ti／Ni／Au又はCr／Ni／Auの三層体に形成しても良い。

密着層を介さずに基板上にPt、Au又はAgを下部電極として形成すると、応力により、剥離、クラックの発生が生じやすい。上記の密着層を介することで、剥離、クラック或いはヒロックの発生を効果的に防

止することができる。しかも、上記密着層はPt、Au又はAgの(111)面の配向を促し、結果として、c軸に超配向した窒化アルミニウム薄膜を成膜することを可能とする。

本発明の圧電体薄膜は、ロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が
5 2.5°以下のc軸超配向窒化アルミニウム薄膜で形成する。ロッキングカーブ測定により、結晶面方位(配向方位)の偏り・広がりが見える。図13に示すように、RCFWHMと圧電素子がためる電荷量とは関係がある。すなわち、RCFWHMが小さいほど、圧電素子は高電荷を蓄積し高性能となる。本発明では、RCFWHMが2.5°以下の窒化
10 アルミニウム薄膜をc軸超配向窒化アルミニウム薄膜とした。

本発明の上部電極は、Al、Pt、Au、Ag等の金属又はこれらの金属を主体とした合金、ITO、二酸化イリジウム、二酸化ルテニウム、三酸化レニウム、LSCO($\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$)等の導電性
15 酸化物若しくは窒化タンタル等の導電性窒化物とすることができる。上記は例示であり、窒化アルミニウム薄膜と密着性がよく、応力を生じさせにくい導電物質であれば使用することができる。

次に本発明の圧電素子の製造方法について説明する。まず、基板の選択としては、単結晶基板、多結晶基板或いはアモルファス基板のいずれも選択できるが、基板種によらずc軸超高配向窒化アルミニウム薄膜を
20 形成可能な本発明では、多結晶基板或いはアモルファス基板を選択することが好ましい。また、ガラス基板、特に石英ガラス基板を選択することがより好ましい。

本発明において、密着層を含まない下部電極或いは密着層を含む下部電極のいずれにおいても金属を電極材料として用いることから、物理気

10

相成長法（PVD法）を用いて蒸着する。すなわち、抵抗加熱蒸着又は電子ビーム加熱蒸着等の真空蒸着法、DCスパッタリング、高周波スパッタリング、RFプラズマ支援スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、ECRスパッタリング又はイオンビームスパッタリング等の各種スパッタリング法、高周波イオンプレーティング、活性化蒸着又はアーキイオンプレーティング等の各種イオンプレーティング法、分子線エピタキシー法、レーザアブレーション法、イオン化クラスタービーム蒸着法、並びにイオンビーム蒸着法などの成膜方法である。このうち、好ましくはスパッタリング法により、特に好ましくはRFプラズマ支援スパッタリング法により、所定の金属或いは合金からなる下部電極を形成する。これらの蒸着方法の選択は、蒸着物質によって適宜選択する。

下部電極の成膜温度は、下部電極を構成する金属粒子の粒子間に隙間が生じない程度の低温で、好ましくは室温で行なう。粒子間に隙間が生じると、クラック、剥離が生じやすくなるとともに、上部電極と下部電極とのショート（短絡）が生じ易くなるためである。

なお、粒子間の隙間が生ずる成膜温度を超えると、成膜時に粒成長することがあり、この粒成長によって下部電極の微構造が滑らかになる場合がある。このような場合には、ショートのおそれが少なくなるので、粒成長により粒子間の隙間が消失し、微構造が平坦になる成膜温度で成膜しても良い。

成膜条件は、例えば、圧力は 1.0×10^{-1} Pa、窒素ガス分圧比は0%、基板温度は無加熱、ターゲット投入電力は200Wとし、膜厚は材料により変化させる。これらの条件も適宜変更可能である。

基板上に、基板と密着する密着層を含めて二層以上の積層構造の下部

11

電極を形成する場合には、まず、密着層を粒子間に隙間が生じない程度の低温、好ましくは室温にてスパッタリングで成膜する。次にこの密着層の上に、窒化アルミニウムの(001)面とマッチングの良い電極面を形成する。この電極面としては、例えば、1.4付近の電気陰性度を有し且つ窒化アルミニウムの(001)面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属を使用する。前記金属を使用して、下部電極の最表層に基板面に対して前記金属の前記結晶面が平行となる金属層をスパッタリングで配向させて成膜して下部電極を形成する。この場合の成膜温度条件は前記のとおり、下部電極を構成する金属粒子の粒子間に隙間が生じない程度の低温で、好ましくは室温で行なう。

このとき、W、Pt、Au又はAgの(111)面が基板面に対して平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au層又は配向性Ag層を最表層として、スパッタリングで形成しても良い。この場合の成膜温度条件は、金属粒子の粒子間に隙間が生じない程度の低温で、好ましくは室温で行なう。

密着層を含む下部電極を形成する場合においても、下部電極はRFプラズマ支援スパッタリング法で成膜することが好ましい。

下部電極を低温で成膜することにより、窒化アルミニウムを配向させるのに適した最表面を形成するとともに、熱膨張差を無くして応力を下げ、クラック、ヒロック及び剥離の防止を図ることができる。

次いで前記下部電極上にRCFWHMが2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成する。この工程はPVD法、特にスパッタリング法で成膜することが好ましい。下部電極を形成し

12

た段階で、下部電極の最表層を形成する電極材料である金属は、窒化アルミニウムの(001)面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面が基板に対して平行となる状態で配向している。したがって、サファイア等の単結晶と同等の下地表面を形成している。

- 5 この下部電極の最表層にPVD法により窒化アルミニウムをターゲットとして薄膜を形成することでc軸に超配向した窒化アルミニウム薄膜が得られる。このときの成膜条件は、例えば、圧力は 1.3×10^{-1} Pa、窒素ガス分圧比は60%、基板温度は300℃、ターゲット投入電力は200Wである。膜厚は2000nmとした。これらの条件は適宜
10 変更可能である。

次いで圧電体薄膜上に上部電極を形成する。前記した上部電極の材質をPVD法或いはCVD法の蒸着方法により形成する。ここで、蒸着物質によって適宜、蒸着方法を選択する。

〔実施例〕

- 15 以下、実施例を示しながら本発明をさらに詳細に説明する。本発明では元素表記は元素記号を用いた。

〔高配向性薄膜の作製〕

- 窒化アルミニウム薄膜の電気機械結合係数などの電氣的な特性は、結晶の配向性に大きく依存することが知られている。そこで、高配向性A
20 1N薄膜を得るために、下部電極の影響及び下部電極の積層効果について検討した。

〔実施例1；下部電極の影響〕

これまでにA1N薄膜を導電体上に作製する研究は、鉄の耐腐食性を向上させるために行った研究及び表面弾性波(SAW)フィルタ用のA

13

1 電極上に作製した研究が主である。その他の導電体上での研究は、僅
かしが行われていない。報告されている中で最も高配向性の AlN 薄膜
は、ガラス基板上の Au 薄膜上に作製され、ロックングカーブの半価幅
3° を示している。そこで、下部電極上で高配向性 AlN 薄膜を得るた
5 めに、20 種類の導電体薄膜上で AlN 薄膜を作製し、AlN 薄膜の結
晶構造への影響を調べた。20 種類の導電体薄膜は主にスパッタリング
法で室温にて作製した。作製した AlN 薄膜の XRD の測定結果を表 1
に示す。基板にはガラスを使用した。

すなわち、石英ガラス (20 mm × 20 mm × 1.1 mm) を基板と
10 し、下部電極の成膜条件は、圧力は 1.0×10^{-1} Pa、窒素ガス分
圧比は 0 %、基板温度は無加熱、ターゲット投入電力は 200 W とし、
膜厚は材料により変化させた。また、窒化アルミニウムの成膜条件は、
圧力は 1.3×10^{-1} Pa、窒素ガス分圧比は 60 %、基板温度は 3
00 °C、ターゲット投入電力は 200 W とし、膜厚は 2000 nm とし
15 た。

14

表 1

導電体薄膜上に作製した AlN 薄膜の XRD の測定結果

導電体	ロックンカーブの 半価幅 (°)	(002) ピークの積分 強度	c 軸長(A)	(002) ピークの 半価幅 (°)
Au-Cr	5.75	530814	4.980	0.25
Al-Cu	7.24	263574	4.986	0.28
Al-Si	5.67	401799	4.986	0.26
Al-Cu-Si	6.76	276111	4.986	0.27
Al##	5.67	401799	4.986	0.26
Ni	9.43	148275	4.982	0.28
Cr	10.34	51359	4.988	0.25
Ta	4.49	379861	4.988	0.28
Nb	4.17	280364	4.990	0.28
Fe	4.68	227047	4.990	0.29
W	2.14	5434083	4.982	0.19
Ti/Pt	2.06	6554966	4.982	0.18
Ti/Ir	6.53	225899 10381(103)	4.986	0.27
Ti/Au	1.57	**	4.982	0.16
Ti/Pd	4.01	728326	4.982	0.23
Ti/Rh	4.60	1102793	4.986	0.18
Ti/Ag	2.44	2136965	4.982	0.19
Ti/Mo	7.33	246529 3858(103)	4.982	0.27
Ti/Ru**	-	-	-	-

**強すぎて測定不可能

**剥離した。

##真空蒸着で作製した。

Al-Si、Ni、Crなどは半導体で良く使われる材料のため、これらが電極として使用できれば半導体と窒化アルミニウム圧電素子とを集積する際に有利になるが、残念ながらこれらの材料ではRCFWHMが大きく、またクラックも多数発生した。次に、Pt、Auについては石英基板上に直接これらを形成した場合、基板への密着性が悪く剥離が激しく起こった。そこで、密着層としてTiやCrなどを挿入した。表1の測定結果より、W、Ti/Pt、Ti/Au及びTi/Ag上で、ロックンカーブの半価幅2°前後の超高配向性を示すAlN薄膜が得られた。

なお、下部電極が複層の場合には、左に記載した元素を基板上に形成する第1層とした。例えば、Ti/Ptと表記する場合には、Tiが第1層、Ptが第2層である。下部電極が3層により構成される場合には、第1層/第2層/第3層と表記することとする。

5 ミクロ的に優れた結晶構造を示しても、マクロ的にクラックや剥離が生じた場合は、量産化は困難となる。そこで、光学顕微鏡を用いてそれぞれのAlN薄膜の表面観察を行った。その結果を図1、図2(a)及び図2(b)、並びに図3(a)及び図3(b)に示す。超高配向性及び高結晶化度を示した、W薄膜上に作製したAlN薄膜の表面の光学顕
10 微鏡写真(800倍)を図1に示す。W及びTi/Pt上のAlN薄膜の表面は、図1に示すように滑らかで、均一であり、クラックや剥離はまったく観察されなかった。

一方、Ti/AuやTi/Ag上のAlN薄膜の表面では、図2(a)に示すようなヒロックと大きなクラックが観察された。既存の半導体
15 技術を生かすためには、Al-Siの使用が有利であるが、Al-Si薄膜上では高配向性のAlN薄膜を得られず、図2(b)に示すように、激しいクラックの発生が観察された。図3(a)及び図3(b)には比較のために、Cr薄膜上とNi薄膜上に作製したAlN薄膜表面の光学顕微鏡写真を示す。Cr薄膜やNi薄膜などの上に作製したAlN
20 薄膜には、図3(a)及び図3(b)に示すように、無数のクラックが入り、所々にピンホールのような部分も観察された。これらの結果より、W及びTi/Pt上のAlN薄膜は、高配向性及び高結晶化度を示し、更にクラックなどを生じない。したがって、下部電極薄膜としては、W又はTi/Pt薄膜が優れていることがわかった。

A l N 薄膜が W、T i / P t、T i / A u 及び T i / A g 上で優れた結晶構造を示した理由を明らかにするために、下部電極薄膜の配向性と下部電極薄膜上に作製した A l N 薄膜の配向性との関係、及び下部電極材料の電気陰性度と下部電極薄膜上に作製した A l N 薄膜の配向性との関係を調べた。その結果を図 4 及び図 5 に示す。下部電極薄膜の配向性が高いほど、A l N 薄膜の配向性も高くなる傾向を示した。また、下部電極材料の電気陰性度が 1.4 付近で高配向性の A l N 薄膜が得られた。これより、電気陰性度が 1.4 付近の導電体を使用することによって、導電体上に優れた結晶構造を示す A l N 薄膜を作製することができる。

[実施例 2 ; 下部電極の積層効果]

A l N 薄膜における下部電極の積層効果については、今までに報告例が無い。そこで、金属薄膜を二重、三重に積層させ、A l N 薄膜の配向性や結晶化度などの結晶構造への影響を調べた。

高配向性及び高結晶化度を示した、T i / P t と C r / P t の P t 系について調べた。石英ガラス (2 0 m m × 2 0 m m × 1 . 1 m m) を基板とし、下部電極の成膜条件は、圧力は $1 . 0 \times 10^{-1}$ P a 、窒素ガス分圧比は 0 %、基板温度は無加熱、ターゲット投入電力は 2 0 0 W とし、膜厚は材料により変化させた。また、窒化アルミニウムの成膜条件は、圧力は $1 . 3 \times 10^{-1}$ P a 、窒素ガス分圧比は 6 0 %、基板温度は 3 0 0 °C、ターゲット投入電力は 2 0 0 W とし、膜厚は 2 0 0 0 n m とした。

それぞれの薄膜上に作製した A l N 薄膜の X R D の結果を表 2 に示す。最下部を T i から C r に変えることによって、A l N 薄膜のロックン

17

グカーブの半価幅は 2.06° から 0.40° に大きく減少した。 $\text{AlN}(002)$ 面のピークの積分強度も約2倍も向上した。 $\text{AlN}(001)$ の面間隔(c軸長)は $4.980 \times 10^{-8} \text{ m}$ (4.980 \AA)であり、前記薄膜上に作製した $\text{AlN}(001)$ 面の面間隔は $4.982 \times 10^{-8} \text{ m}$ (4.982 \AA)と $4.984 \times 10^{-8} \text{ m}$ (4.984 \AA)を示しているため、若干c軸は伸び、c軸の横方向から圧縮応力が発生していると考えられる。これらより、このCr薄膜はわずか数十nmしかないにもかかわらず、その上に作製されるAlN薄膜の結晶構造に大きく影響することがわかった。また、発明者らが調べた範囲では、ロッキングカーブの半価幅が 0.40° を示す、超高配向性AlN薄膜の作製報告は、基板に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶(サファイア)を用い、基板温度 500°C 以上で得られているのみである。したがって、ガラス基板上で、しかも 300°C という低温で超高配向性AlN薄膜が得られたのは、初めてのことである。

表 2

Pt系薄膜の積層構造上に作製したAlN薄膜のXRD測定結果

積層構造(nm)	ロッキングカーブの半価幅($^\circ$)	(002)ピークの積分強度	c軸長(\AA)	(111)ピークの半価幅($^\circ$)
Ti(20)/Pt(200)	2.06	6554966	4.982	0.18
Cr(40)/Pt(200)	0.40	10931000	4.984	0.12

最下部層の影響による、AlN薄膜の配向性及び結晶化度の違いを明らかにするために、極微小領域の表面観察に適している、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、それぞれのAlN薄膜の表面観察を行った。その結果を図6(a)及び図6(b)に示す。Ti/Pt薄膜上では、AlN薄膜の表面粗さ(Ra)は 2.95 nm であり、直径約 $30 \sim 50 \text{ nm}$ の粒から形成されていた(図6(a))。一方、高配向性を示した

C r / P t 薄膜上では、A l N 薄膜の表面粗さ (R a) は 1 . 6 9 n m と比較的 low、いくつかの粒子がつながった二次粒子から形成されていた (図 6 (b)) 。この C r / P t 試料は大きい粒子から形成されているにもかかわらず、表面粗さが低く、平らであった。これらの結果より、A l N 薄膜の配向性及び結晶化度に対する最下部金属薄膜の影響、すなわち、A l N 薄膜の成長過程における最下部金属薄膜の影響は大きく、優れた結晶性を示す A l N 薄膜を得るためには、最下部金属薄膜の材料の選択も非常に重要であることがわかった。

最下部の C r 薄膜の影響を更に調べるために、X R D 法を用いて中間の P t 薄膜部分の結晶構造を調べた。その結果を表 3 に示す。T i の代わりに C r を最下部に使用した場合、P t 薄膜のロックングカーブの半価幅は増加し、積分強度は大きく減少した。また、P t (1 1 1) の面間隔 (格子定数) は $2.2650 \times 10^{-8} \text{ m}$ (2.2650 \AA) であるため、P t 薄膜との格子定数の差は小さくなっている。これらの結果より、C r を最下部に用いることによって、P t 薄膜の配向性及び結晶化度は低下した。したがって、P t 薄膜が高配向性及び高結晶化度を示すので、その上に作製した A l N 薄膜が高配向性及び高結晶化度を示すと思われたが、P t 薄膜の配向性及び結晶化度は、A l N 薄膜の結晶構造を決定する重要な因子ではなく、別の重要な因子があると考えられる。また、図 7 に示すように、格子定数の変化より A l N 薄膜には圧縮応力、P t には引っ張り応力が働いていると考えられる。

19

表 3

AlN 薄膜作製後の Pt 薄膜の XRD 測定結果

積層構造(mm)	ロックングカーブ の半価幅 (°)	(111)ピークの 積分強度	格子定数 (Å)	(002)ピークの 半価幅 (°)
Ti/Pt	2.49	2380732	2.245	0.28
Cr/Pt	8.52	174918	2.255	0.36

5 AlN 薄膜の結晶構造を決定する重要な因子を明らかにするために、
両方の Pt 薄膜を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察を行った。そ
の結果を図 8 (a) 及び図 8 (b) に示す。Ti 薄膜上では、Pt 薄膜
の表面粗さ (Ra) は 1.99 nm であり、直径約 50 nm の均一な粒
子から形成されている (図 8 (a))。一方、Cr 薄膜上では、Pt 薄
10 膜の表面粗さ (Ra) は 4.09 nm であり、ところどころ直径約 20
0 nm の粒子が観察され、表面は均一ではなかった。また、粒子が無い
部分は非常に平らであった (図 8 (b))。これより、Cr を最下部に
用いた場合、AlN 薄膜の配向性及び結晶化度が向上したのは、Pt 薄
膜の表面粗さが低下し、平坦性が増したためと推測される。

15 次に、Ti/Au、Ti/Pt/Au、Ti/Ni/Au 及び Cr/
Ni/Au の Au 系においても積層効果を調べた。その結果を表 4 に示
す。ロックングカーブの半価幅は、すべてほぼ 1.6° 前後であり、大
きな差は見られなかった。(002) ピークの積分強度にも大きな差は
観察されなかった。これより、Au 系薄膜の場合は Pt 系薄膜の場合と
20 は異なり、積層効果の影響は観察されなかった。

20

表 4

Au 系薄膜の積層構造の AlN 薄膜への影響

積層構造(mm)	ロッキングカーブの半価幅 (°)	(002) ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002) ピークの半価幅 (°)
Ti /Au	1.57	*	4.982	0.16
Ti /Pt /Au	1.57	73573.59	4.986	0.15
Ti /Ni /Au	1.56	66660.20	4.986	0.17
Cr /Ni /Au	1.77	73522.73	4.982	0.16

*測定不可能

Au 系の電極では積層効果が観察されなかった理由を明らかにするために、各試料の Au 薄膜の結晶構造を XRD 法を用いて調べた。その結果を表 5 に示す。

表 5

積層構造の Au 薄膜の XRD 測定結果

積層構造	ロッキングカーブの半価幅 (°)	(111) ピークの積分強度	格子定数(A)	(111) ピークの半価幅 (°)
Ti /Au	*	*	*	*
Ti /Pt /Au	1.62	71588.59	2.334	0.27
Ti /Ni /Au	4.36	12622.13	2.325	0.31
Cr /Ni /Au	6.60	6515.29	2.317	0.26

*強度が高すぎて測定不可能

Au の (111) 面のピークのロッキングカーブの半価幅は、1.62° ~ 6.60° と大きな差が見られ、積分強度においても桁違いの差が見られた。また、Au (111) の面間隔は $2.3550 \times 10^{-8} \text{ m}$ (2.3550 \AA) であるが、どの電極でも Au の格子定数は短く、特に Cr / Ni / Au は $2.317 \times 10^{-8} \text{ m}$ (2.317 \AA) と最も短く、Au 薄膜に大きな引っ張り応力が働いていると考えられる。これらのことから、Au 系電極の場合も、Au の配向性及び結晶化度には関係なく、その上に作製した AlN 薄膜は高配向性及び高結晶化度を示すことがわかった。この場合も、薄膜表面の平坦性が重要な因子と推測される。また、AlN 薄膜及び Au 薄膜に作用する応力も、図 7 に示したように、AlN 薄膜には圧縮応力、Au 薄膜には引っ張り応力が働いて

いる。

A l 及び C r / A l の A l 系においても同様の比較を試みた。その結果を表 6 に示す。ロックンクカーブの半価幅は、5 . 8 8 ° から 2 . 5 7 ° に減少し、積分強度は 6 0 0 , 0 0 0 から 2 , 0 9 0 , 0 0 0 (c p s) に増加した。これより、A l 系薄膜の場合も、A l N 薄膜の配向性及び結晶化度に対する最下部薄膜の影響、すなわち A l N 薄膜の成長過程における最下部薄膜の影響は大きい。したがって、優れた結晶性を示す A l N 薄膜を得るためには、最下部金属薄膜の材料の選択を重視する必要がある。

表 6

A l 系薄膜の積層構造の A l N 薄膜への影響

積層構造	ロックンクカーブの半価幅 (°)	(002) ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002) ピークの半価幅 (°)
Cr / Al EB 蒸着	2.57	2091808	4.986	0.20
Al (AJST)	5.88	605246	4.982	0.26

実施例 1 及び実施例 2 では超高配向性 A l N 薄膜を作製するために、下部電極の影響及び下部電極の積層効果について検討した。下部電極の種類及び下部電極の積層構造によって、A l N 薄膜の配向性及び結晶化度などが大きく変化することがわかった。すなわち、下部電極の影響を調べた結果、W、T i / A u、T i / A g 及び T i / P t 薄膜上で高配向性 A l N 薄膜が得られた。しかし、T i / A u 及び T i / A g 薄膜上に作製した A l N 薄膜には、ヒロックや大きなクラックが観察され、T i / A u 及び T i / A g は下部電極材料には適していなかった。一方、W 及び T i / P t 上に作製した A l N 薄膜の表面は、均一であり、クラックや剥離はほとんど無く、下部電極材料としては W 又は T i / P t が適していることがわかった。下部電極材料全体の傾向としては、下部電

22

極の配向性及び結晶化度が高いほど、その上に作製されるA1N薄膜の配向性及び結晶化度も向上する。また、電極材料としては、電気陰性度1.4付近を示す材料が適している。

5 下部電極の積層効果を調べた結果、Pt系薄膜の場合には、A1N薄膜の配向性及び結晶化度に対する最下部薄膜の材質の影響、すなわち、A1N薄膜の成長過程における最下部薄膜の材質の影響は大きく、優れた結晶性を示すA1N薄膜を得るためには、最下部の物質を最適化しなければならない。Crを最下部に用いた場合、A1N薄膜の配向性及び結晶化度が向上するのは、Pt薄膜の表面粗さが低下し、平坦性が増加したためと推測される。A1系薄膜の場合にもCrによって大きな影響が観察された。しかし、Au系薄膜の場合はほとんど変化は観察されなかった。

15 以上の結果より、下部電極にはW薄膜、Ti/Pt積層薄膜又はCr/Pt積層薄膜を使用することによって、超高配向性（ロッキングカーブの半価幅：0.4°）を示すA1N薄膜が、低温で、ガラス基板上でも得られることが明らかとなった。

[クラック及びショート対策]

20 上部電極と下部電極とがショートする原因として、クラックやピンホールが考えられる。これらのクラックやピンホールの発生を防ぐために、下部電極の作製温度の影響及び下部電極の作製方法の影響を調べた。また、A1N薄膜のセンサ等の圧電素子としての信頼性を評価するために、A1N薄膜の密着強度を評価した。

[実施例3；下部電極の作製温度の影響]

クラックや剥離の原因として、基板及び下部電極とA1Nとの熱膨張

23

係数の差が考えられる。そこで、熱膨張係数の差の影響を小さくし、クラック及び剥離を防ぐために、下部電極の作製温度の影響を調べた。下部電極には高配向性を示したTi/Pt薄膜を用いた。室温、300℃及び約400℃でTi/Pt下部電極を作製した。上部電極には真空蒸着法により作製したAl薄膜を用いた。作製温度が異なる試料を同時に三個作製し、各試料のショート状況を調べた。

室温で下部電極を作製した場合は、すべての試料がショートしなかった。一方、300℃で下部電極を作製した場合は、三分の一の試料がショートしなかった。400℃で下部電極を作製した場合は、すべての試料がショートしなかった。これより、ショートしない試料を作製するためには、Ti/Pt下部電極を室温又は400℃で作製すれば良いことがわかった。

下部電極の作製温度がAlN薄膜の結晶構造へ及ぼす影響を調べるために、それぞれの試料の結晶構造をXRD法を用いて測定した。その結果を表7に示す。Ti/Pt下部電極薄膜の作製温度が高いほど、AlN薄膜の(002)面のロックングカーブの半価幅は増加し、(002)面のピークの積分強度は減少した。c軸の長さには作製温度の影響は観察されず、すべて $4.980 \times 10^{-8} \text{ m}$ (4.980 Å)付近であり、内部応力は発生しなかった。これより、Ti/Pt下部電極薄膜の作製温度が高いほど、AlN薄膜の配向性及び結晶化度は低下する。したがって、ショートせず、高配向性及び高結晶化度を示すAlN薄膜を作製するためには、下部電極薄膜は室温で作製すべきである。

24

表 7

下部電極薄膜の作製温度を変化させた場合の AlN 薄膜の XRD 測定結果

作製温度	ロックングカーブ の半価幅 (°)	(002)ピークの 積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの 半価幅 (°)
室温	2.18	6554966	4.982	0.18
300℃	2.19	6140362	4.982	0.18
400℃*	2.68	3379954	4.982	0.21

*AlN 薄膜も 400℃で作製した。

下部電極の作製条件の影響を更に調べるために、原子間力顕微鏡を用いて、各試料の表面形状を調べた。その結果を図 9 (a) ~ 図 9 (c) に示す。また、表面粗さと平均粒径の測定結果を表 8 に示す。図 9 (a) ~ 図 9 (c) に示すように、Ti / Pt 薄膜の作製温度が高くなるほど、AlN 薄膜を形成している粒子の大きさが増加し、300℃では粒子間の隙間が多く観察される。しかし、400℃では粒径は大きくなるが、粒子間の隙間は見られなくなった。また、表面粗さも作製温度とともに増加する傾向を示し、400℃では 17.9 nm と大きな値を示した。これより、室温と 400℃で作製した試料がショートしなかったのは、隙間が無く、緻密な膜ができていたためであることが分かった。

表 8

電極作製温度が異なる AlN 薄膜の表面粗さと平均粒径

作製温度	表面粗さ(Ra) (nm)	平均粒径(nm)
室温	1.6	28.5
300℃	3.1	52.1
400℃	17.9	-

下部電極の作製温度の Pt 薄膜への直接の影響を調べるために、Pt 薄膜の結晶構造を XRD 法を用いて測定した。その結果を表 9 に示す。Pt 薄膜の (111) 面のロックングカーブの半価幅は、作製温度が高くなると減少し、積分強度も減少した。400℃では Pt 薄膜によるピークが観察されなかった。これより、Pt 薄膜の配向性及び結晶化度は

25

、作製温度が高くなると減少する。したがって、A l N 薄膜の配向性及び結晶化度が下部電極の作製温度が増加するにつれて減少するのは、下部電極である P t 薄膜の配向性及び結晶化度が作製温度とともに低下するためと考えられる。

5

表 9

AlN 薄膜蒸着後の Pt 薄膜の XRD の測定結果

作製温度	ロッキングカーブの半価幅 (°)	(111)ピークの積分強度	格子定数(A)	(111)ピークの半価幅 (°)
室温	2.49	2380732	2.245	0.28
300℃	7.15	316850	2.254	0.26
400℃	*	*	*	*

*Pt のピークは観察されなかった。

- 10 各試料の P t 薄膜表面形状を詳細に把握するために、原子間力顕微鏡を用いて観察を行った。その結果を図 10 (a) ~ 図 10 (c) に示す。また、作製温度が異なる P t 薄膜の表面粗さの測定結果と平均粒径の測定結果とを表 10 に示す。T i / P t 薄膜の作製温度が高くなるほど、P t 薄膜を形成している粒子の大きさが増加し、大きな結晶片に成長
- 15 していた。また表面粗さも増加する傾向を示し、400℃では著しい増加を示した。これより、下部電極薄膜の作製温度による A l N 薄膜の表面粗さ及び平均粒径の変化は、作製温度によって下部電極である P t 薄膜の表面粗さ及び平均粒径が大きく変化していたためであることがわかった。したがって、下部電極を室温で作製することによって、ショート
- 20 せず、高配向性及び高結晶化度を示し、表面がなめらかな A l N 薄膜が得られる。

26

表 10

作製温度の表面粗さと平均粒径への影響

作製温度	表面粗さ(Ra) (nm)	平均粒径(nm)
室温	1.9	65.9
300℃	2.8	-
400℃	15.9	-

他に4つの下部電極材料 (Cr/Pt、Ti/Pt/Au、Ti/Ni/Au、Cr/Ni/Au) についても、作製温度のショートへの影響について調べた。その結果を表11に示す。

表 11

各試料のショート試験結果

下部電極構造	作製温度	試料番号		
		①	②	③
Cr/Pt	室温	×	○	○
	300	○	○	○
Ti/Pt/Au	室温	○	○	○
	300	×	○	×
Ti/Ni/Au	室温	×	×	○
	300	×	○	×
Cr/Ni/Au	室温	○	○	○
	300	○	○	○

○: ショートしない、×: ショート

Cr/Pt 下部電極についても作製温度の影響について調べた。室温でCr/Pt 薄膜を作製した試料は、三分の二がショートしなかった。300℃で作製した試料はすべてショートしなかった。これより、Cr/Pt では300℃で作製することによって、ショートしにくい試料が得られ、Ti/Pt の場合とは異なった結果が得られた。表12に下部電極の作製温度が異なるAlN 薄膜のXRD の測定結果を示す。Cr/Pt の場合も、作製温度が300℃になると配向性及び結晶化度は減少し、Ti/Pt と同様な結果が得られた。また、300℃ではPt のピークは観察されなかった。これより、Cr/Pt は300℃ではTi/

27

P tとは異なる粒子成長をしているために、異なった結果が得られたと推測される。

表 1 2

Cr/Pt 下部電極の作製温度が異なる AlN 薄膜の XRD の測定結果

作製温度	ロッキングカーブの半価幅 (°)	(002)ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの半価幅 (°)
室温	0.40	10931000	4.984	0.12
300℃	2.11	5789083	4.988	0.17

T i / P t / A u 下部電極についても作製温度の影響について調べた。室温で T i / P t / A u 薄膜を作製した試料はすべてショートせず、300℃で作製した試料は三分の一がショートし、T i / P t と同様な結果が得られた。表 1 3 に下部電極の作製温度が異なる A l N 薄膜の X R D の測定結果を示す。T i / P t / A u の場合も、作製温度が 300℃になると配向性及び結晶化度は減少し、T i / P t と同様な結果が得られた。また、300℃では P t 及び A u のピークは観察されなかった。これより、300℃でショートする原因としては、T i / P t と同様な粒成長が起こり、粒子間に隙間ができたためと思われる。

表 1 3

Ti/Pt/Au 下部電極の作製温度が異なる AlN 薄膜の XRD の測定結果

作製温度	ロッキングカーブの半価幅 (°)	(002)ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの半価幅 (°)
室温	1.57	7357359	4.986	0.15
300℃	1.95	6815766	4.988	0.16

T i / N i / A u 下部電極についても作製温度の影響について調べた。室温で T i / N i / A u 薄膜を作製した試料は、三分の二がショートしなかった。300℃で作製した試料は、三分の一がショートしなかった。表 1 4 に下部電極の作製温度が異なる A l N 薄膜の X R D の測定結果を示す。T i / N i / A u の場合は、作製温度が 300℃になると配

28

向性は低下するが、結晶化度は向上し、Ti/Ptなどと異なる結果が得られた。また、300℃ではNi及びAuのピークは観察されなかった。これより、室温や300℃でショートする原因としては、Ti/Ptなどとは異なる粒成長が起こり、粒子間に隙間ができたためと思われる。

表 1 4

Ti/Ni/Au 下部電極の作製温度が異なる AlN 薄膜の XRD の測定結果

作製温度	ロックンカーブの半価幅 (°)	(002)ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの半価幅 (°)
室温	1.56	6666020	4.986	0.17
300℃	1.78	7598293	4.988	0.16

Cr/Ni/Au 下部電極についても作製温度の影響について調べた。Cr/Ni/Au 薄膜では、作製温度に関係なく、すべての試料がショートしなかった。表 1 5 に下部電極の作製温度が異なる AlN 薄膜の XRD の測定結果を示す。Cr/Ni/Au の場合は、作製温度が 300℃になると配向性及び結晶化度は向上し、Ti/Ptなどと異なる結果が得られた。また、300℃ではNi及びAuのピークは観察されなかった。これより、室温や300℃でショートしない原因としては、Ti/Ptなどとは異なる粒成長が起こり、緻密な膜ができたためと思われる。

表 1 5

Cr/Ni/Au 下部電極の作製温度が異なる AlN 薄膜の XRD の測定結果

作製温度	ロックンカーブの半価幅 (°)	(002)ピークの積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの半価幅 (°)
室温	1.77	7352273	4.982	0.16
300℃	1.66	9033786	4.988	0.15

[実施例 4 ; 下部電極の作製方法の影響]

Ti/Pt 下部電極薄膜を直流 (DC) スパッタリング装置で作製し

29

、作製方法の違いによる影響を調べた。それぞれの薄膜上に作製した A
I N 薄膜の X R D の測定結果を表 1 6 に示す。R F プラズマ支援スパ
ッタリング (R F) で作製した場合が、ロックンクカーブの半価幅は狭く
、積分強度も高い。また、絶縁性を調べた結果、R F プラズマ支援スパ
5 ッタリングで作製した試料は、すべての試料がショートしなかったのに
対し、D C スパッタリング装置で作製した試料は、三分の二がショート
しなかった。これらより、T i / P t 薄膜を作製する場合は、R F プラ
ズマ支援スパッタリングを用いる方が良いことがわかった。

表 1 6

10

Ti/Pt 薄膜上に作製した AlN 薄膜の XRD の測定結果

作製方法	ロックンクカーブ の半価幅 (°)	(002)ピークの 積分強度	c 軸長(A)	(002)ピークの 半価幅 (°)
R F	2.06	6554966	4.982	0.18
D C	2.61	2429798	4.982	0.21

DC 直流スパッタリング R F プラズマ支援スパッタリング

違いの原因を調べるために、P t 薄膜の結晶構造を X R D 法で調べた
15 。その結果を表 1 7 に示す。(1 1 1) ピークの半価幅や (1 1 1) ピ
ークの積分強度にはほとんど差が見られなかった。これより、作製方法
の違いによる P t 薄膜の結晶構造への影響は確認されなかった。おそら
く、平坦性などが影響していると考えられる。

表 1 7

20

Pt 薄膜の XRD 測定結果

作製方法	ロックンクカーブ の半価幅 (°)	(111)ピークの 積分強度	格子定数 (A)	(111)ピークの 半価幅 (°)
R F	2.49	2380732	2.245	0.28
D C	2.62	1955266	2.251	0.29

DC 直流スパッタリング R F プラズマ支援スパッタリング

[実施例 5 ; 薄膜の密着強度評価]

30

薄膜が剥離しやすい場合は、センサ素子として使用する場合非常に困難となる。そこで、A l N 薄膜の密着強度を測定する必要がある。A l N 薄膜の密着強度を走査型スクラッチ試験機（島津 S S T - 1 0 1 ）を用いたスクラッチ試験にて評価した。荷重-カートリッジ出力グラフを
 5 図 1 1 に示す。また、スクラッチ痕の顕微鏡写真（150倍）を図 1 2 に示す。

スクラッチ試験の測定条件の詳細は表 1 8 に示す。スクラッチ試験は 3 回行なった。剥離荷重は平均で 1 6 9 . 2 m N 、標準偏差 1 . 0 、変動係数 0 . 6 % であった。測定は再現性よく行なう事ができ、顕微鏡視野のスクラッチ痕像（図 1 2 ）から、容易に剥離荷重が得られた。この
 10 測定条件での剥離荷重 1 6 9 . 2 m N は、一般的な薄膜の密着強度より高く、A l N 薄膜の密着強度がセンサ素子として十分可能であることを示した。

表 1 8

スクラッチ試験機測定条件

カートリッジ先端径(mm)	15
フルスケール荷重(mN)	200
負荷速度($\mu\text{m/s}$)	2
振幅(μm)	100
送り速度($\mu\text{m/s}$)	10

実施例 3、4 及び 5 では、下部電極と上部電極とがショートする原因
 20 として、クラックやピンホールが考えられる。これらのクラックやピンホールの発生を防ぐために、下部電極の作製温度の影響及び下部電極の作製方法の影響について検討した。T i / P t 薄膜を下部電極に使用した場合、室温又は 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で作製すればショートしない試料を得ることができた。室温又は 4 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で作製した試料がショートしなかったのは

、粒子間の隙間が無く、緻密な膜ができていたためであった。また、AlN薄膜の配向性及び結晶化度が下部電極の作製温度が増加するにつれて減少したのは、下部電極であるPt薄膜の配向性及び結晶化度が作製温度とともに低下するためと考えられる。下部電極を室温で作製することによって、ショートせず、高配向性及び高結晶化度を示し、表面がなめらかなAlN薄膜が得られることがわかった。

他に4つの下部電極材料(Cr/Pt、Ti/Pt/Au、Ti/Ni/Au、Cr/Ni/Au)についても、作製温度のショートへの影響について調べた。その結果、作製温度の影響は電極薄膜の積層構造によって異なり、Cr/Ptは300℃で、Ti/Pt/Auは室温で、Cr/Ni/Auはすべての温度ですべてショートしなかった。

電極の作製方法の影響を調べた結果、RFプラズマ支援スパッタリング法と直流スパッタリング法とを比較したところ、RFプラズマ支援スパッタリング法で作製した試料はすべてショートせず、RFプラズマ支援スパッタリング法を用いることによって、ショートしない確率を向上させることができた。

スクラッチ試験機を用いたスクラッチ試験にてAlN薄膜の密着強度を評価した結果、剥離荷重169.2mNが得られ、AlN薄膜は比較的高い密着強度を持つことが実証された。

本実施例において、窒化アルミニウム薄膜の量産化技術を開発するために、高配向性窒化アルミニウム(AlN)薄膜の作製、クラックなどによるショートへの対策、薄膜の高感度化及び量産化成膜条件の確立に対して検討を行なった。その結果、下部電極の種類、下部電極の積層構造を最適化することによって、ロッキングカーブの半価幅0.4°を示

32

す、超高配向性 AlN 薄膜をガラス基板上に作製することができた。また、ショートしない薄膜を作製するために、電極の作製温度を最適化し、RF プラズマ支援スパッタリング法で下部電極を作製することによって、ショートする可能性を減少させることができた。

- 5 その結果、作製温度の影響は電極薄膜の積層構造によって異なり、Cr / Pt は 300℃で、Ti / Pt / Au は室温で、Cr / Ni / Au はすべての温度ですべてショートしなかった。作製方法では RF プラズマ支援スパッタリング法で作製した場合が、ショートする可能性を減らすことができた。また、AlN 薄膜とガラス基板との密着強度を測定した結果、比較的高い強度を持つことが明らかとなった。
- 10

- 前記超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子において、前記下部電極は、基板上に形成する第 1 層 / 第 1 層上に形成する第 2 層の表記に従って Ti / Pt 又は Cr / Pt の二層体に形成するか、或いは基板上に形成する第 1 層 / 第 1 層上に形成する第 2 層 / 第 2 層上に形成する第 3 層の表記に従って Ti / Pt / Au、Ti / Ni / Au 又は Cr / Ni / Au の三層体に形成することが好ましい。
- 15

前記超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子において、前記基板は、ガラス基板であることが好ましい。

- 前記超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法において、前記基板として、ガラス基板を使用することが好ましい。
- 20

前記超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法において、前記下部電極は RF プラズマ支援スパッタリング法で成膜することが好ましい。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実

33

施態様又は実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

5

産業上の利用の可能性

本発明は、基板上に密着層を介さずにW層で下部電極を形成することにより、ガラス基板等の安価な基板を用いたにもかかわらず、高性能の圧電素子を提供することができた。しかも、高性能であることと、ヒロックやクラック、剥離がないという高品質である点を両立することができた。ここで、高性能というのは、単結晶基板を用いた圧電素子とほぼ同等ということである。本発明は、安価なガラス基板を基板としてこのような高性能・高品質な窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子を提供可能としたことに意義がある。また本発明は、Wの単層のみならず、密着層を含む積層体である下部電極を形成するに際して、下部電極の表面層の材料を適切に選択することにより、安価な基板を用いて高性能・高品質の圧電素子を提供することができた。さらに、本発明は、粒子形状を制御し、さらに加えてRFプラズマ支援スパッタリング法で成膜することにより、ヒロック、クラック又は剥離を生じさせずに、上記の高性能・高品質の圧電素子の製造方法を提供することができた。

20

本発明は下部電極を、窒化アルミニウムの結晶構造とのマッチングを考慮して、適切な表面結晶構造に形成することで、窒化アルミニウムの配向を妨害する基板因子の排除を図り、単結晶基板のみならず石英ガラス板をはじめとする安価且つ多彩な基板にc軸超高配向の窒化アルミニ

34

ウム薄膜を形成することができる。したがって、圧電素子の形態、設計に自由度を付与することができ、応用性が高い。

請求の範囲

1. 基板上に下部電極、圧電体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック及び剥離のない圧電素子であって、前記
5 下部電極は基板面に対してWの(111)面が平行である配向性W層で形成し、且つ前記圧電体薄膜はロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

2. 前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求の範囲第1
10 項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

3. 基板上に、該基板と密着する密着層を下層に含む下部電極、圧電
体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック
及び剥離のない圧電素子であって、前記下部電極は積層体からなり、該
積層体の最表層は、1.4付近の電気陰性度を有し且つ窒化アルミニウ
15 ムの(001)面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属の前記結晶面が基板面に対して平行である配向性の金属層で形成し、且つ前記圧電体薄膜はロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素
20 子。

4. 前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求の範囲第3
項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

5. 基板上に、該基板と密着する密着層を下層に含む下部電極、圧電
体薄膜、上部電極を順次形成した積層構造を有するヒロック、クラック

36

及び剥離のない圧電素子であって、前記下部電極は、基板面に対してW、Pt、Au又はAgの(111)面が平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au層又は配向性Ag層のいずれかを最表層に形成した積層体で形成し、且つ前記圧電体薄膜はロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜で形成したことを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

6. 前記下部電極は、基板上に形成する第1層/第1層上に形成する第2層の表記に従ってTi/Pt又はCr/Ptの二層体に形成するか、或いは基板上に形成する第1層/第1層上に形成する第2層/第2層上に形成する第3層の表記に従ってTi/Pt/Au、Ti/Ni/Au又はCr/Ni/Auの三層体に形成したことを特徴とする請求の範囲第5項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

7. 前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

8. 基板上に、Wの(111)面が基板面に対して平行となる配向性W層からなる下部電極を室温乃至W粒子間の隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで形成し、次いで前記下部電極上にロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

9. 前記基板として、ガラス基板を使用したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

37

10. 前記下部電極はRFプラズマ支援スパッタリング法で成膜したことを特徴とする請求の範囲第8項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

11. 基板上に、該基板と密着する密着層を含めて二層以上の積層構造の下部電極を形成するに際して、まず前記密着層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜し、1.4付近の電気陰性度を有し且つ窒化アルミニウムの(001)面の原子配列と同一配列でその原子間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属を使用して、前記下部電極の最表層に基板面に対して前記金属の前記結晶面が平行となる金属層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで配向させて成膜して下部電極を形成し、次いで前記下部電極上にロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

12. 前記基板として、ガラス基板を使用したことを特徴とする請求の範囲第11項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

13. 前記下部電極はRFプラズマ支援スパッタリング法で成膜したことを特徴とする請求の範囲第11項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

14. 基板上に、該基板と密着する密着層を含めて二層以上の積層構造の下部電極を形成するに際して、まず前記密着層を室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜し、基板面に対し

てW、Pt、Au又はAgの(111)面が平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au層又は配向性Ag層を最表層に室温乃至粒子間に隙間が生じない程度の低温にてスパッタリングで成膜して前記下部電極を形成し、次いで前記下部電極上にロッキングカーブ半価幅(RCFWHM)が2.5°以下のc軸配向窒化アルミニウム薄膜からなる圧電体薄膜を形成し、次いで前記圧電体薄膜上に上部電極を形成することを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

15 15. 前記基板として、ガラス基板を使用したことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

16. 前記下部電極はRFプラズマ支援スパッタリング法で成膜したことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子の製造方法。

15 17. 基板上に下部電極、窒化アルミニウムからなる圧電体薄膜及び上部電極がこの順に積層された超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子であって、前記窒化アルミニウムのロッキングカーブ(RCFWHM)は2.5°以下であることを特徴とする超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

20 18. 前記下部電極は、金属層からなる単層体である、又は基板と密着する密着層と、該密着層上に1層以上の金属層とを備えた積層体であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

19. 前記積層体の最表層は、電気陰性度が1.3以上1.5以下の

範囲にある金属からなることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の
超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

20. 前記積層体の最表層は、窒化アルミニウムの(001)面の原子
子配列と同一配列を有し、且つ窒化アルミニウムの(001)面の原子
5 間隔とほぼ同じ原子間隔の結晶面を有する金属からなることを特徴とす
る請求の範囲第18項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた
圧電素子。

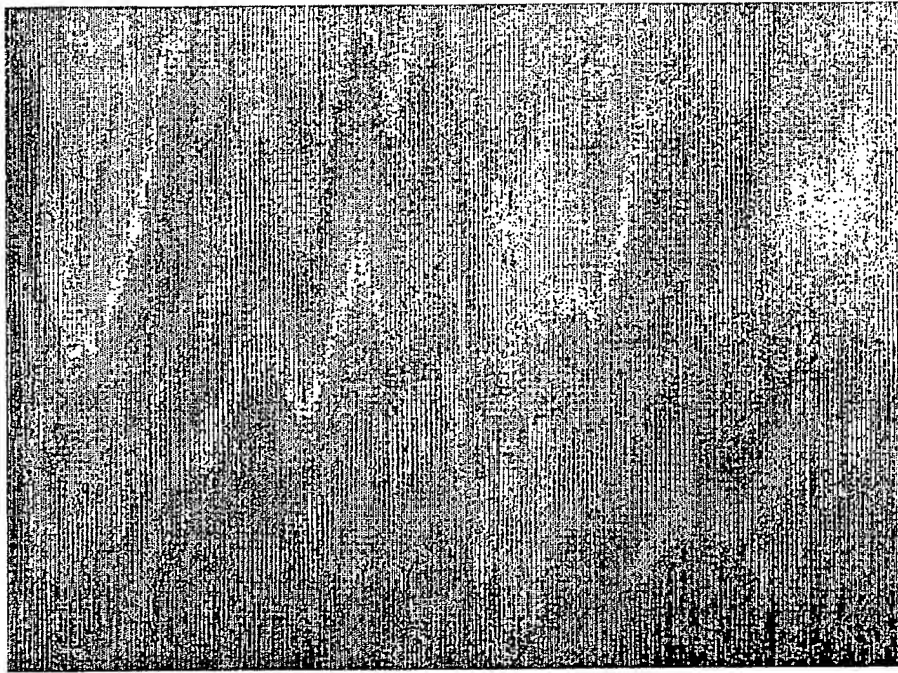
21. 前記積層体の最表層は、W、Pt、Au又はAgの(111)
面が基板面に対して平行である配向性W層、配向性Pt層、配向性Au
10 層又は配向性Ag層のいずれかであることを特徴とする請求の範囲第1
8項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

22. 前記積層体は、基板上に形成する第1層／第1層上に形成する
第2層の表記に従ってTi／Pt又はCr／Ptの二層体であるか、若
しくは基板上に形成する第1層／第1層上に形成する第2層／第2層上
15 に形成する第3層の表記に従ってTi／Pt／Au、Ti／Ni／Au
又はCr／Ni／Auの三層体であることを特徴とする請求の範囲第1
8項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

23. 前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求の範囲第
17項に記載の超高配向窒化アルミニウム薄膜を用いた圧電素子。

1/13

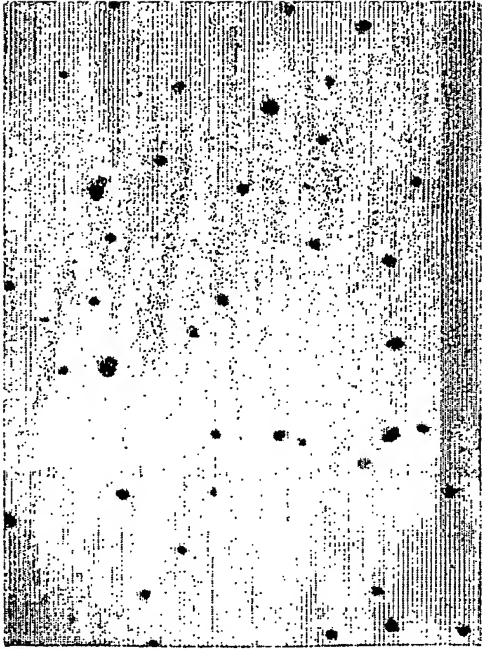
図 1



W薄膜上

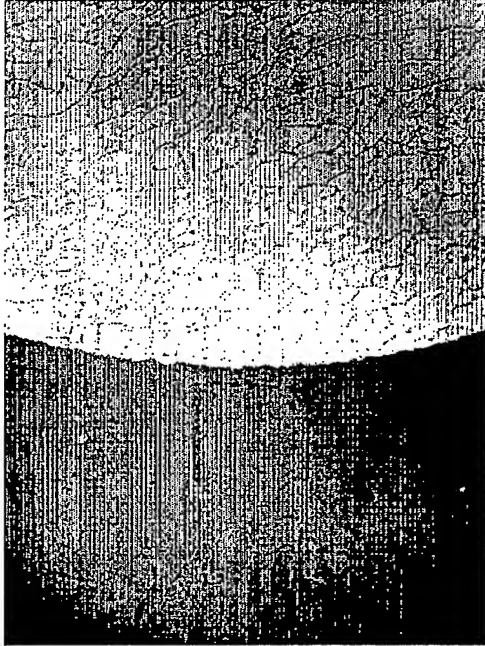
AlN薄膜表面の光学顕微鏡写真（800倍）

図 2 (a)



Ti/Au薄膜上(800倍)

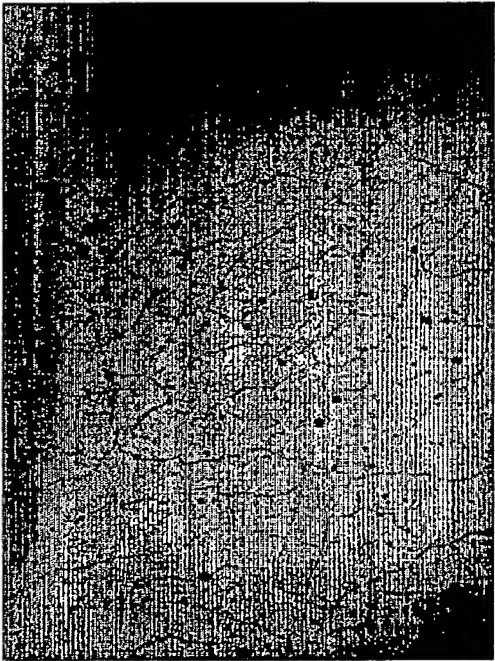
図 2 (b)



Al-Si薄膜上(50倍)

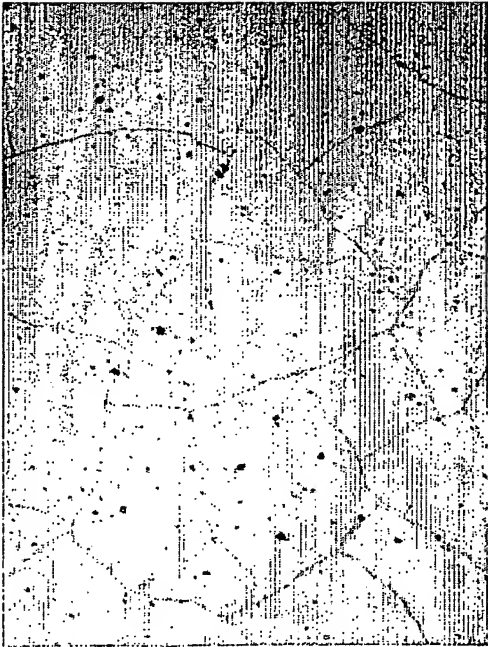
AlN薄膜表面の光学顕微鏡写真

図 3 (b)



Ni薄膜上(500倍)

図 3 (a)

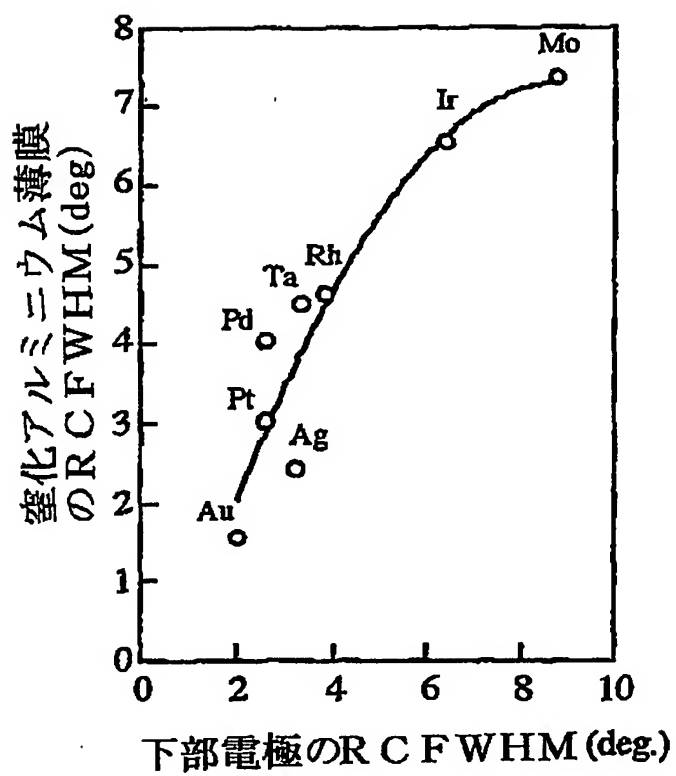


Cr薄膜上(500倍)

AIN薄膜表面の光学顕微鏡写真

4 / 13

図 4



5 / 13

図 5

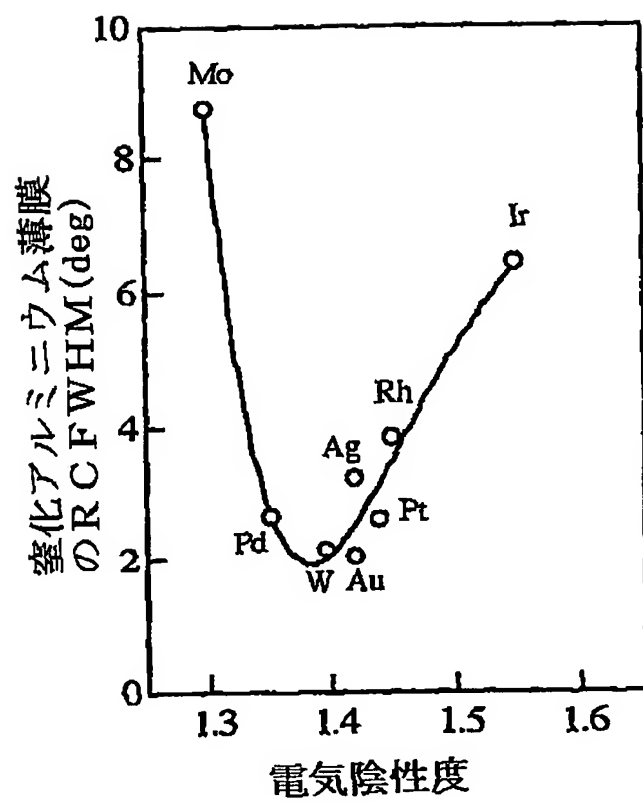


図 6 (a)

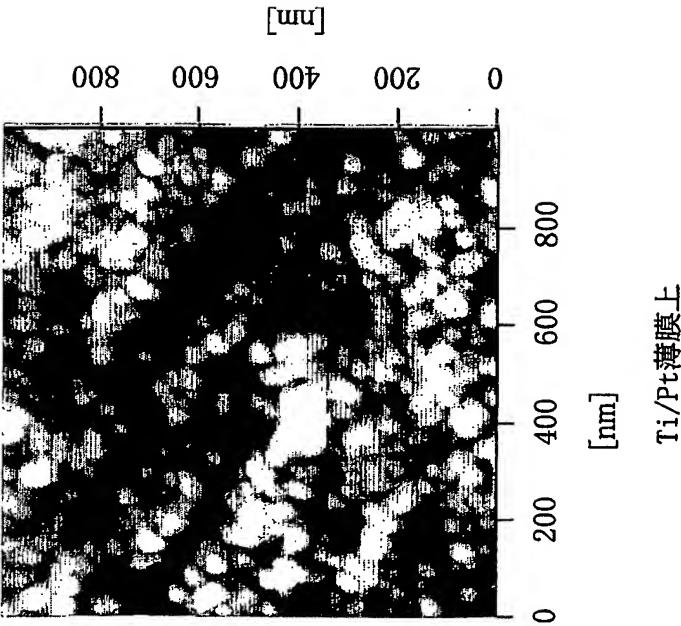
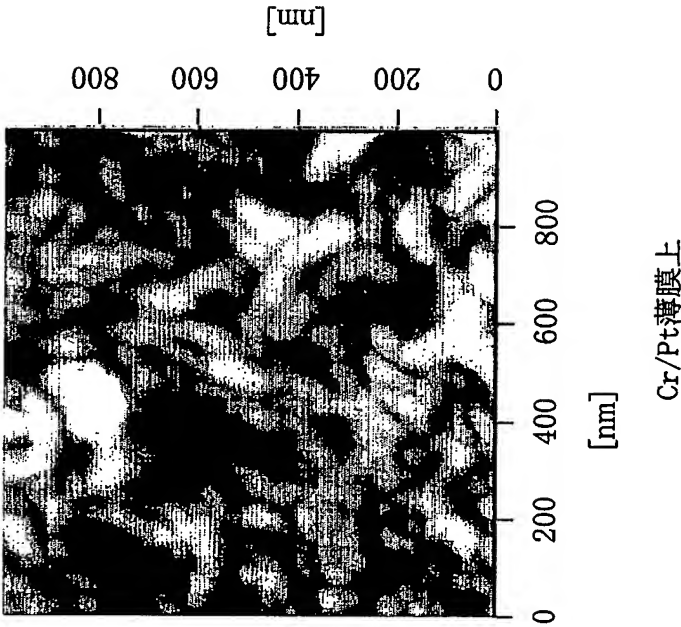
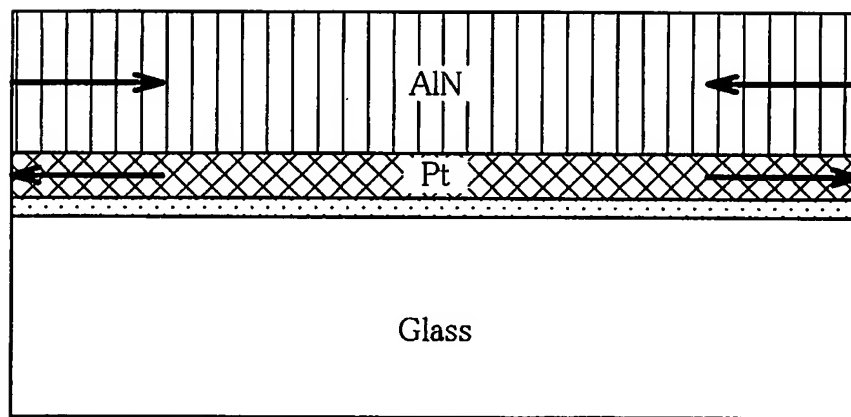


図 6 (b)



AlN薄膜表面の原子間力顕微鏡(AFM)像

図 7



薄膜に働く応力状態

図 8 (a)

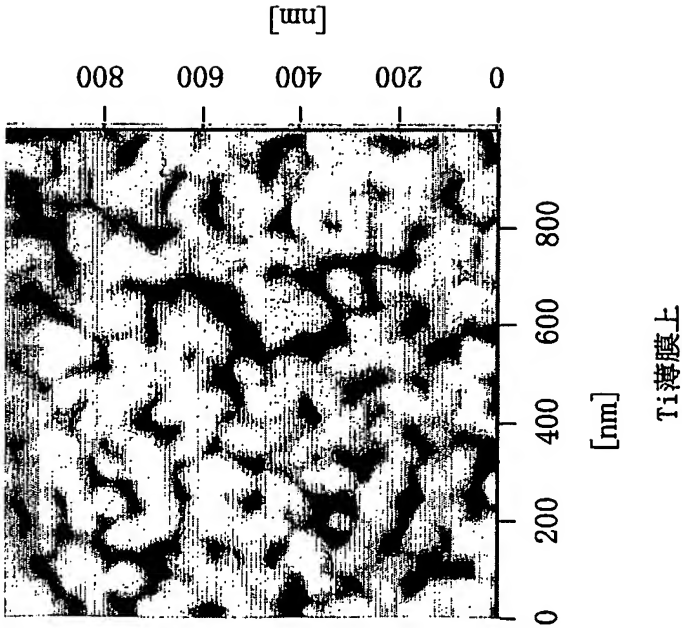
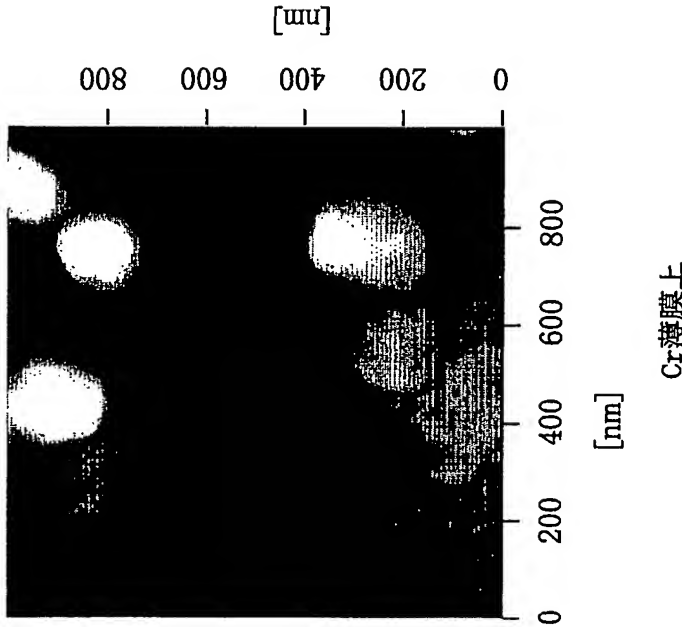


図 8 (b)



Pt薄膜の表面の原子間力顕微鏡(AFM)像

図 9 (a)

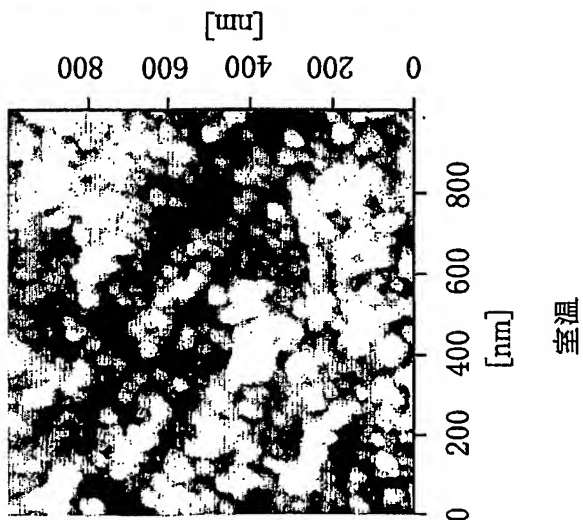


図 9 (b)

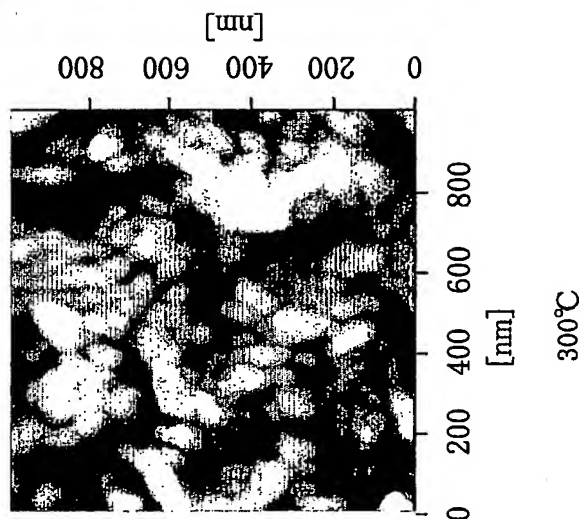
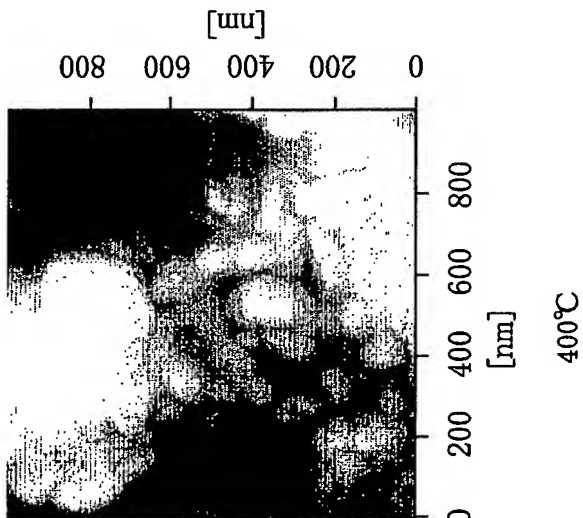
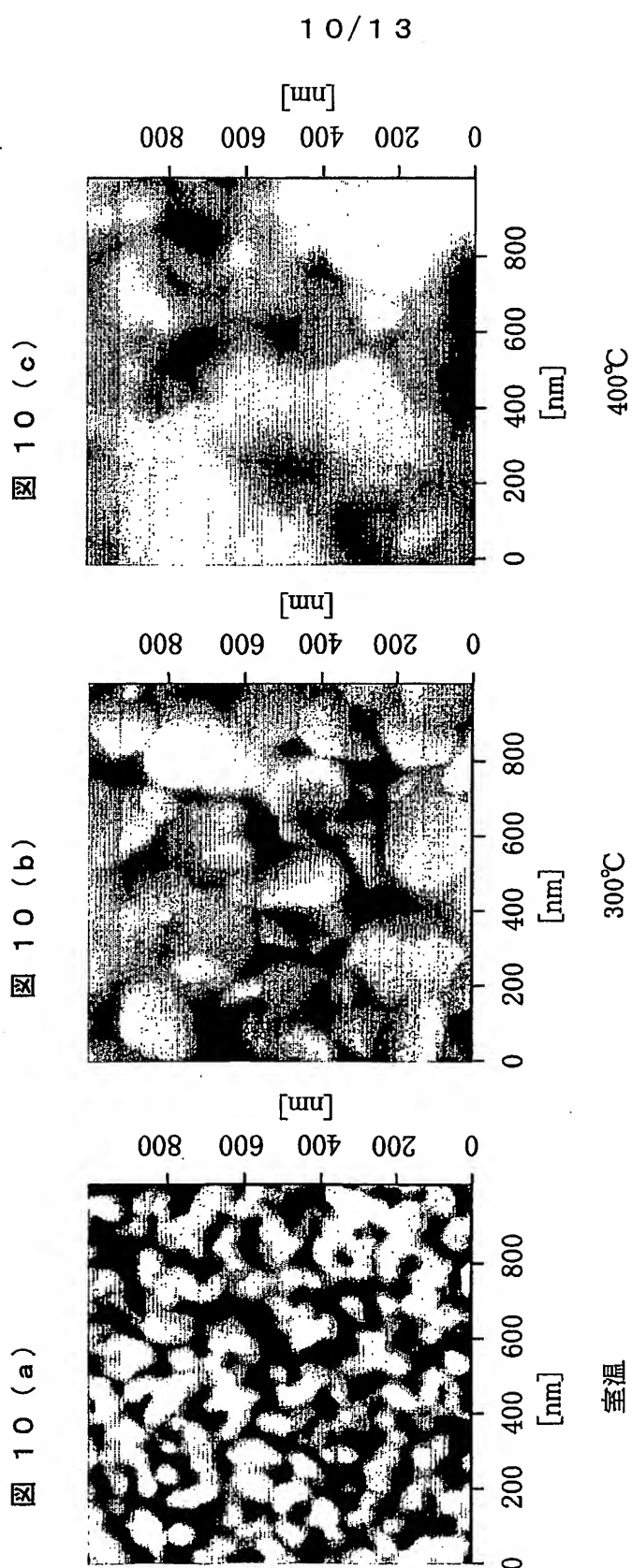


図 9 (c)



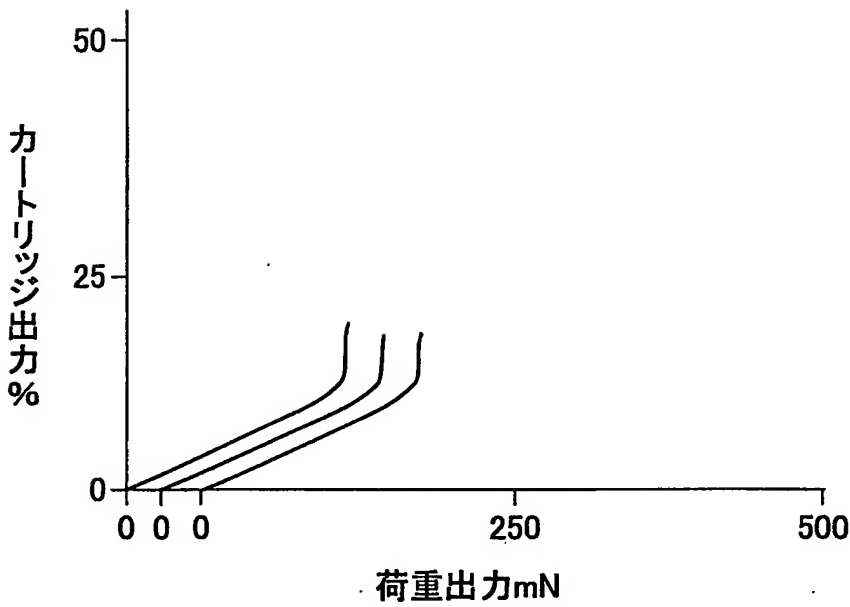
9/13

作製温度を変えたTi/Pt薄膜上のAlN薄膜表面の原子間力顕微鏡(AFM)像



作製温度を変えたTi/Pt薄膜上のPt薄膜表面の原子間力顕微鏡(AFM)像

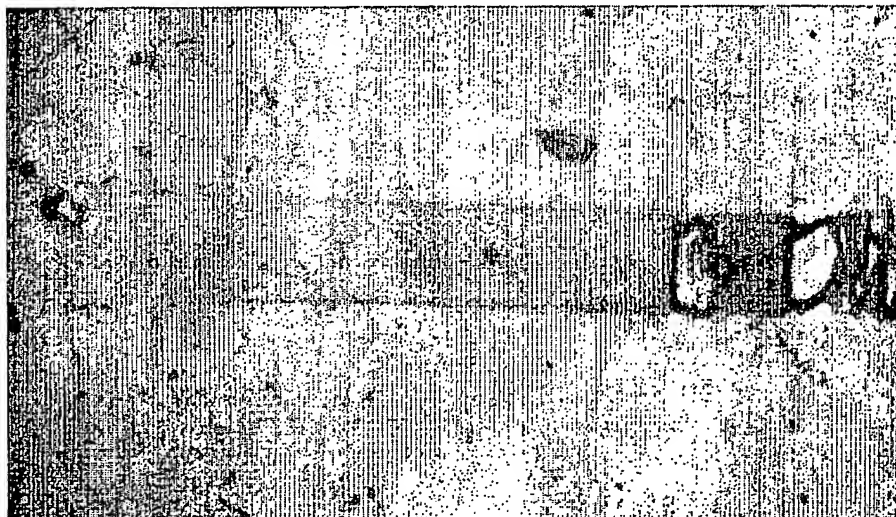
図 11



荷重-出力グラフ

12/13

図 12



測定方向→

スクラッチ痕の顕微鏡観察写真(150倍)

13 / 13

図 13

